Cálculos de estructura electrónica en perovskitas $BiFeO_3$ y $YCrO_3$

Shigueru Nagata

2019

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de ciencias

Índice

Introducción

Multiferroicos

- Ferroelectricidad
- Ferromagnetismo
- Ferroelasticidad

Aplicaciones

- Sensores
- Transductores
- Osciladores
- Dispositivo de almacenamiento

El $BiFeO_3$ y $YCrO_3$ han sido sintetizados en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC) de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Conceptos básicos

Hamiltoniano

$$-\sum_{I=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_I^2-\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{N}\frac{Z_I Z_J}{|R_I-R_J|}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\frac{1}{|r_i-r_j|}-\sum_{I}^{N}\sum_{j}^{n}\frac{Z_I}{|R_I-r_j|}$$

- $-\sum_{I=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_I^2$: Energía cinética de los núcleos.
- $-\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2$: Energía cinética de los electrones.
- $\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{N}\frac{Z_I Z_J}{|R_I-R_J|}$: Interacción núcleo-núcleo.
- $\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\frac{1}{|r_i-r_j|}$: Interacción electrón-electrón.
- $\sum_{I}^{N}\sum_{j}^{n}\frac{Z_I}{|R_I-r_j|}$: Interacción núcleo-electrón.

Aproximación Born-Oppenheimer

$$H_{BO} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^{N} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{n} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I}^{N}\sum_{j}^{n} \frac{Z_I}{|R_I - r_j|}$$

- Nucleos fijos
- Los nucleos dan origen al potencial externo donde se mueven los electrones.

Método de Hartree-Fock

Determinante de Slater

$$\psi(r_1 r_2 \cdots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{pmatrix}$$

Ecuación de Hartree-Fock

$$\Big[- \sum_i^n \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z_i}{|R_i - r|} + \sum_{i \neq j}^n \int \frac{|\phi_i(r')|^2}{|r - r'|} d^3 r' \Big] \phi_j(r)$$

$$- \sum_i \int dr' \frac{\phi_i^*(r')\phi_j(r')}{|r' - r|} \phi_i(r) = E_j \phi_j(r)$$

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema I
El potencial $V_{ext}(r)$ está determinado únicamente, excepto por una constante, por la densidad del estado fundamental $\rho_0(r)$.

Teorema II
La densidad que minimiza la energía total es exactamente la densidad del estado fundamental.

Ecuación de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc}\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r)$$

- $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$: Energía cinetica.
- V_{ext} : Potencial externo.
- V_H : Potencial de Hartree.
- V_{xc} : Potencial de intercambio-correlación

Aproximación de densidad local

Permite aproximar el término de intercambio-correlación.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r\,\rho(r)\varepsilon_{xc}^{unif}[\rho(r)]$$

$$\varepsilon_x^{unif}(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}$$

Many-Particle Physics. Gerald D. Mahan

pp.299

$$\varepsilon_c^{unif}(\rho) = \begin{cases} A\ln r_s + B + Cr_s\ln r_s & ; r_s \to 0 \\ \frac{D}{r_s} + \frac{E}{r_s^{3/2}} & ; r_s \to \infty \end{cases}$$

r_s : radio de wigner-Seitz

S. H. Vosko et al, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$$

Parámetro U de Hubbard

Los orbitales **d** fuertemente correlacionados requieren una corrección de la energía.

$$E^{LDA+U}[\rho(r)] = E^{LDA}[\rho(r)] + E^{Hubbard}[n^{l\sigma}_{mm'}] - E^{dc}[n^{l\sigma}]$$

Donde:

- $E^{LDA}[\rho(r)]$ funcional de la energía en LDA.
- $E^{Hubbard}[n^{l\sigma}_{mm'}]$ correlación de los estados ocupados de los orbitales.
- $E^{dc}[n^{l\sigma}]$ energía de correlación, para evitar el doble conteo.

$$E^{LDA+U}[\rho(r)] = E^{LDA}[\rho(r)] + \sum_{l} \left[\frac{U}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n^{l\sigma}_{m} n^{l\sigma'}_{m'} - \frac{U}{2} n^{l}(n^{l} - 1) \right]$$

Cálculo de U: semi-empírico

Se prueban varios valores de **U** buscando que los resultados coincidan con datos experimentales.

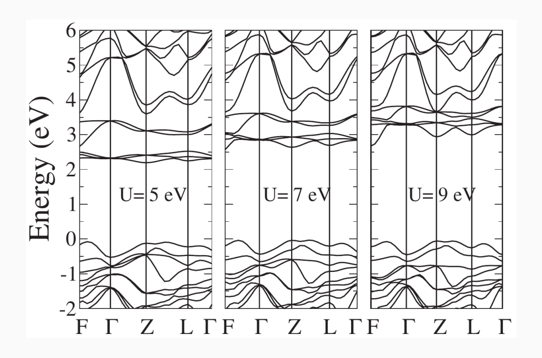


Figure 1: Estructura de bandas con diferentes valores de U. Sheng Ju et al. J. Chem. Phys. 130, 214708 (2009)

Cálculo de U: respuesta lineal

Se aplica una perturbación α en la energía de los estados **d**.

$$U = \chi_0^{-1} - \chi^{-1}$$

donde:

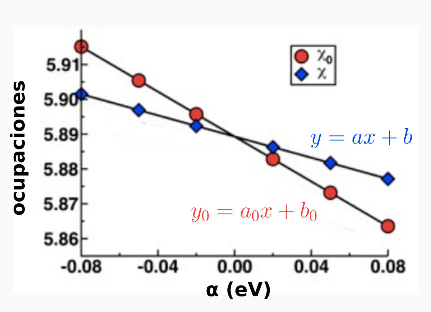
$$\chi = \frac{dn}{d\alpha}$$

α es pequeño y en un intervalo alrededor de cero.

Cococcioni and Gironcoli (2005)

Procedimiento en Quantum ESPRESSO:

- Cálculo scf sin perturbación.
- Cálculo scf con cada valor de α.



$$U = \chi_0^{-1} - \chi^{-1} = 1/a_0 - 1/a$$

Pseudopotencial

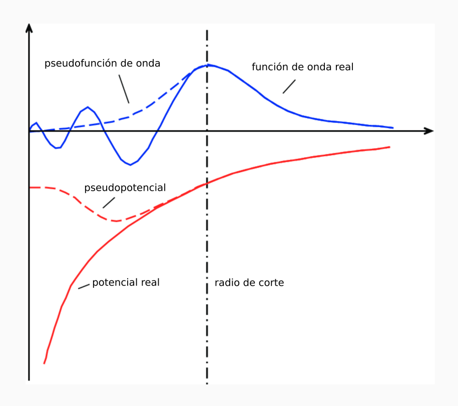
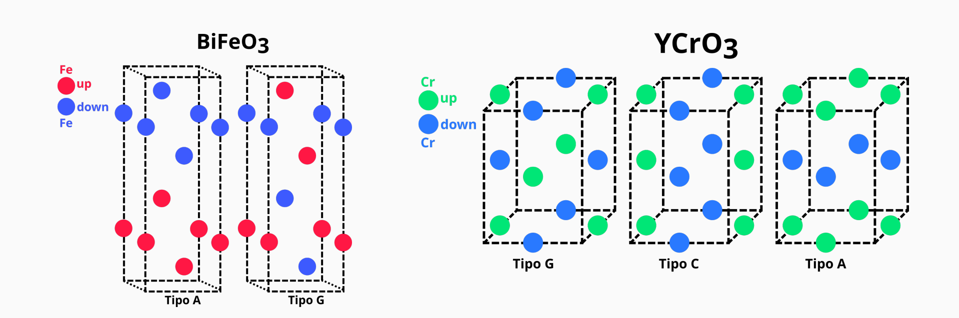


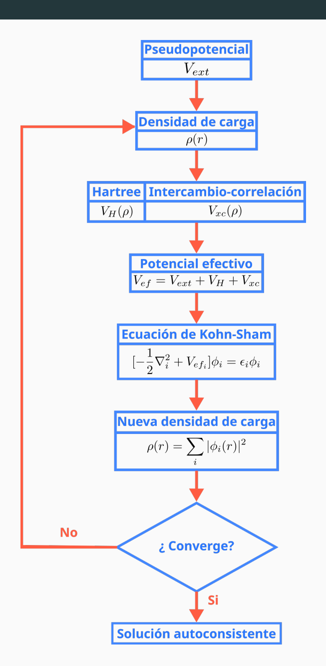
Figure 2: Representación del pseudopotencial

- Reemplazo de las funciones de onda por pseudofunciones.
- Se define un radio de corte.

Arreglos antiferromagnéticos



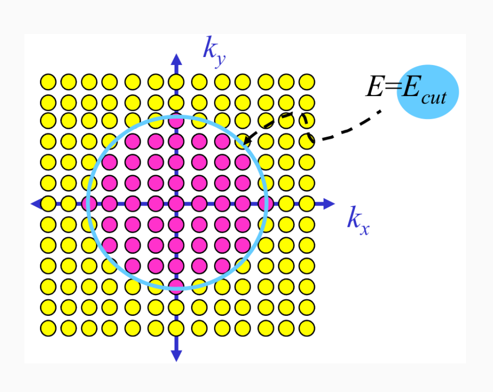
Bucle autoconsistente



Quantum ESPRESSO

- Suite formada por varios programas: pwscf, postproc, atomic, entre otros.
- Simula aislantes, metales y semiconductores.
- Pseudopotenciales ultrasuaves y PAW
- LDA, GGA, funcionales híbridos

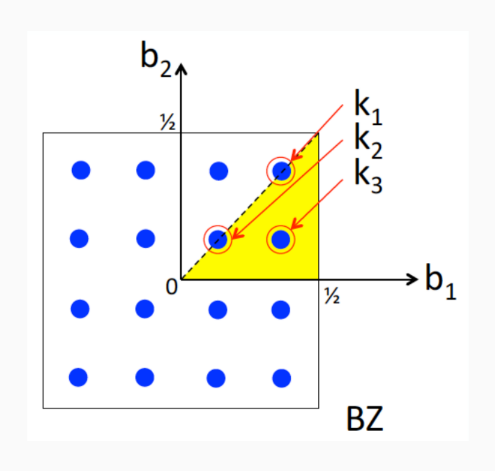
Energía de corte



Se define un limite para la expansión de las ondas planas.

$$\frac{|K+G|^2}{2} \leq E_{cut}$$

Muestreo de la 1^{ra} zona de Brillouin



$$\bar{A} = \int_{BZ} A(k)d(k)$$

$$\int_{BZ} d(k) \rightarrow \sum_K w_K$$

Ejemplo

$$4 \times K_1 \rightarrow w_1 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$$4 \times K_2 \rightarrow w_2 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$$8 \times K_3 \rightarrow w_3 = \frac{8}{16} = \frac{1}{2}$$

$$\int_{BZ} A(k)d(k) \approx \frac{1}{4}A(K_1) + \frac{1}{4}A(K_2) + \frac{1}{2}A(K_3)$$

Resultados

Energía de corte

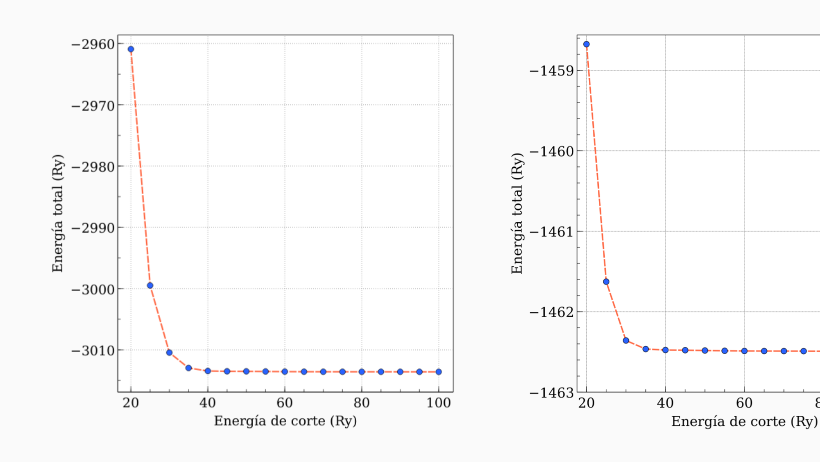


Figure 3: Energía de corte para el $BiFeO_3$

Figure 4: Energía de corte para el $YCrO_3$

Dimensión de la grilla de puntos K

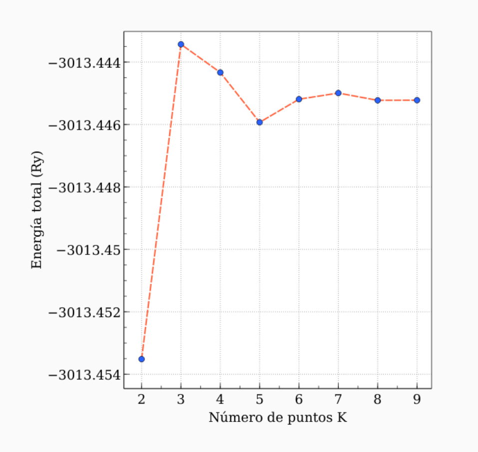


Figure 5: Dimensión de la grilla de puntos K para el *$BiFeO_3$*.

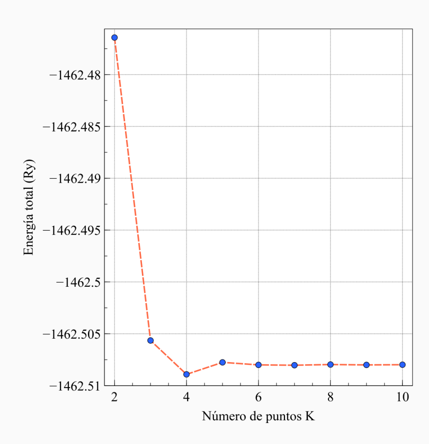


Figure 6: Dimensión de la grilla de puntos K para el *$YCrO_3$*.

$BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A

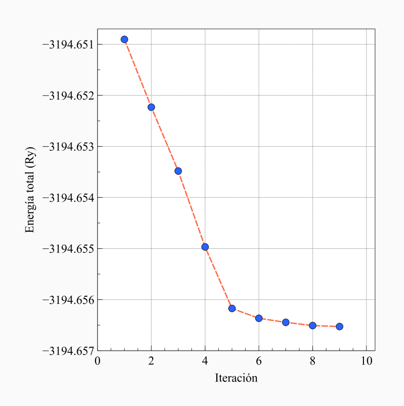


Figure 7: Minimización de la energía del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

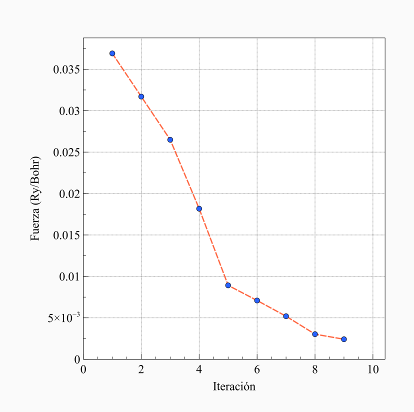


Figure 8: Minimización de la fuerza del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

El sistema converge luego de 9 iteraciones.

$BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G

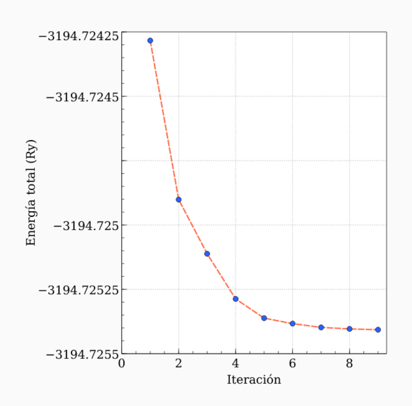


Figure 9: Minimización de la energía del *$BiFeO_3$* con arreglo antiferromagnético tipo G.

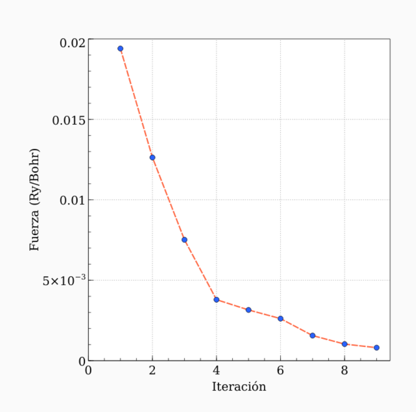


Figure 10: Minimización de la fuerza del *$BiFeO_3$* con arreglo antiferromagnético tipo G.

El sistema converge luego de 9 iteraciones.

$YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A

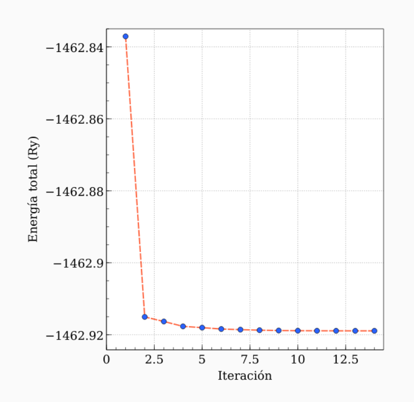


Figure 11: Minimización de la energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

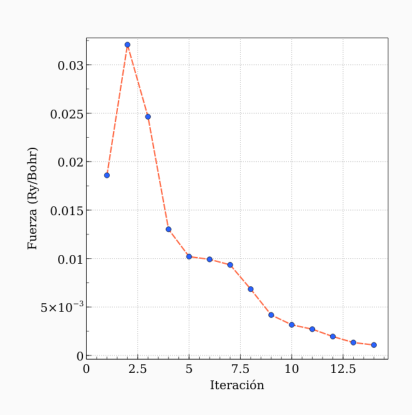


Figure 12: Minimización de la fuerza del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

El sistema converge luego de 14 iteraciones.

$YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo C

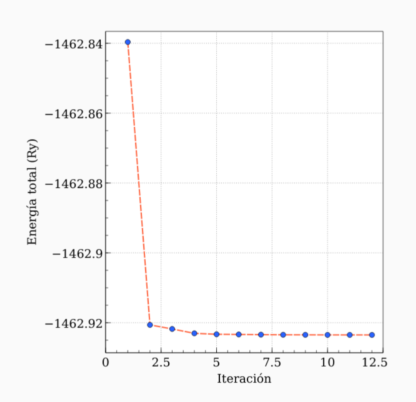


Figure 13: Minimización de la energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo C.

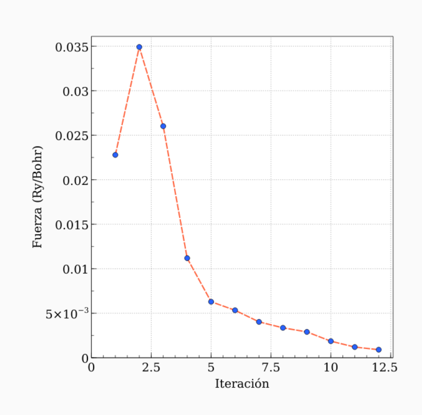


Figure 14: Minimización de la fuerza del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo C.

El sistema converge luego de 12 iteraciones.

$YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G

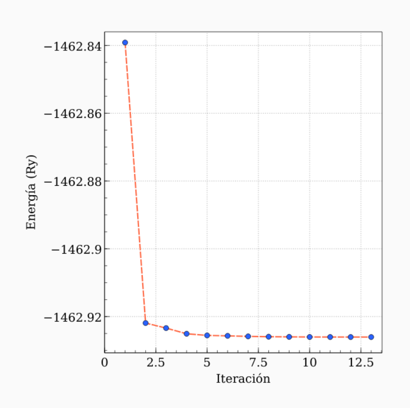


Figure 15: Minimización de la energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

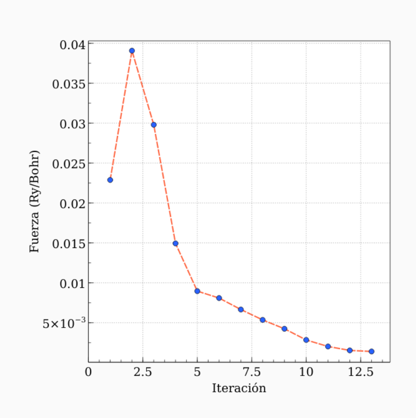


Figure 16: Minimización de la fuerza del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

El sistema converge luego de 13 iteraciones.

Estructura de bandas del $BiFeO_3$

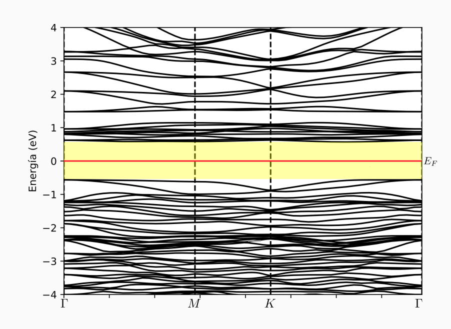


Figure 17: Bandas de energía del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

Gap: 1.4 **eV.**

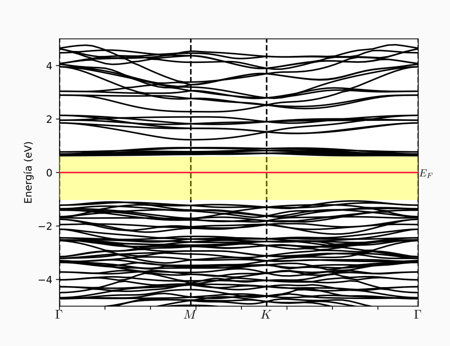


Figure 18: Bandas de energía del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

Gap: 1.8 **eV.**

1.9 eV. S. Ju et al. Chem. Phys. 130, 2009

1.8 eV Zait Ayala Tesis maestría.

Densidad de estados del $BiFeO_3$

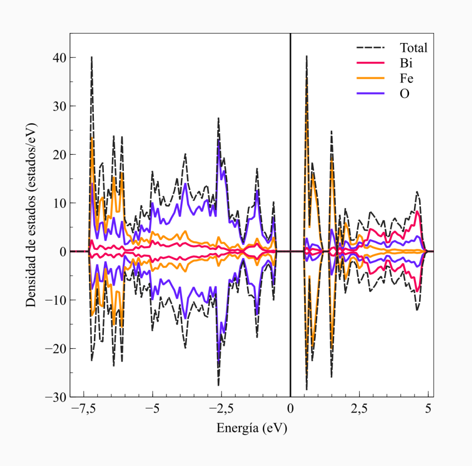


Figure 19: Densidad de estados total del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

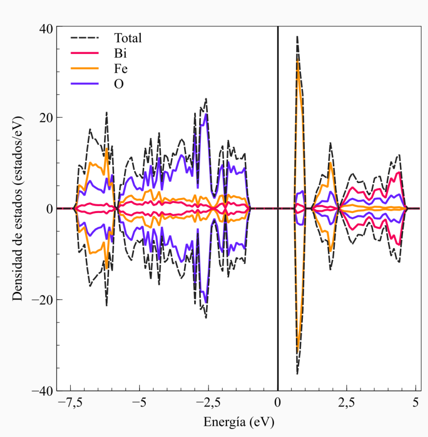


Figure 20: Densidad de estados total del $BiFeO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

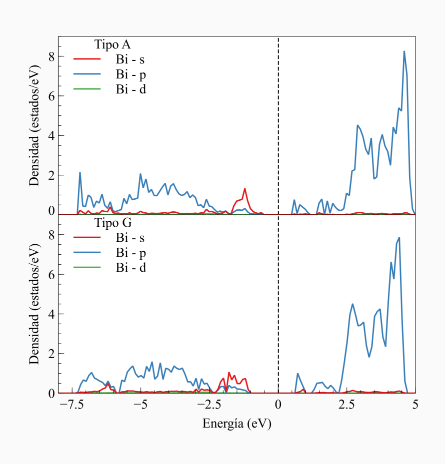


Figure 21: Densidad de estados parcial del bismuto del *$BiFeO_3$*.

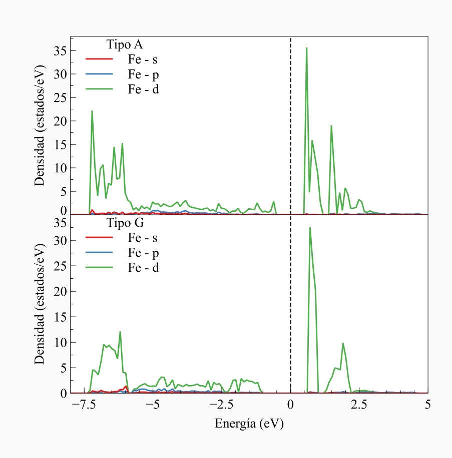


Figure 22: Densidad de estados parcial del hierro del *$BiFeO_3$*.

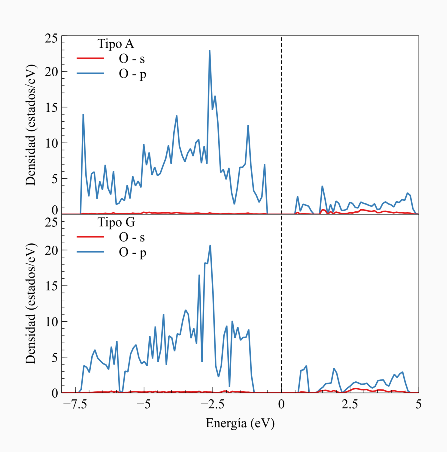


Figure 23: Densidad de estados parcial del oxígeno del *$BiFeO_3$*.

Estructura de bandas del $YCrO_3$

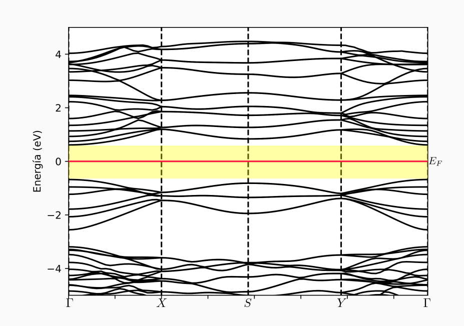


Figure 24: Bandas de energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

Gap: 1.3 **eV.**

Figure 25: Bandas de energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo C.

Gap: 1.32 **eV.**

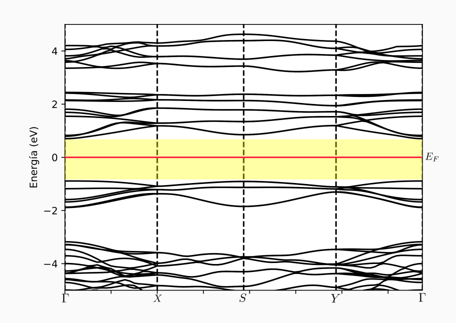


Figure 26: Bandas de energía del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

Gap: 1.6 **eV.**

1.8 eV. Serrao et al. Physical Review B, 72, 2005

Densidad de estados del $YCrO_3$

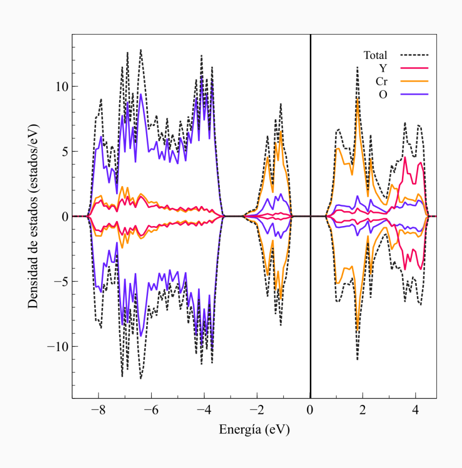


Figure 27: Densidad de estados total del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo A.

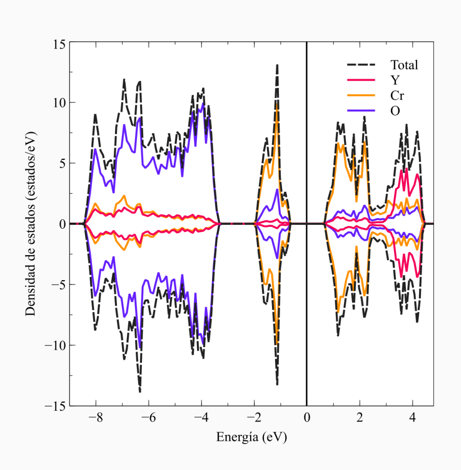


Figure 28: Densidad de estados total del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo C.

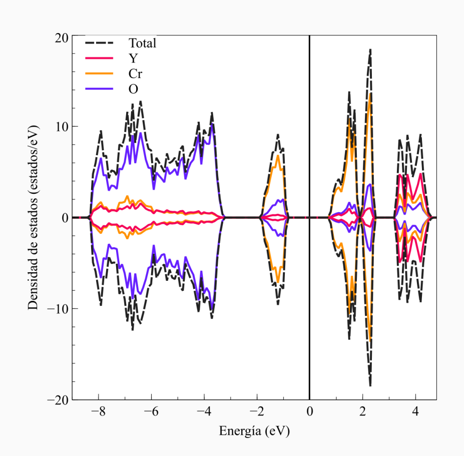


Figure 29: Densidad de estados total del $YCrO_3$ con arreglo antiferromagnético tipo G.

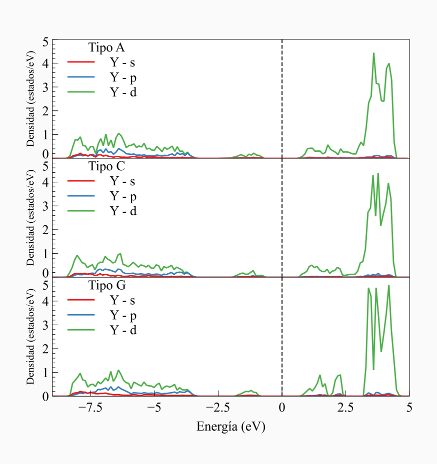


Figure 30: Densidad de estados parcial del itrio del $YCrO_3$.

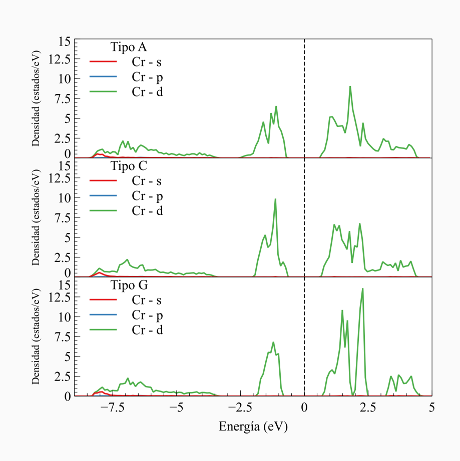


Figure 31: Densidad de estados parcial del cromo del $YCrO_3$.

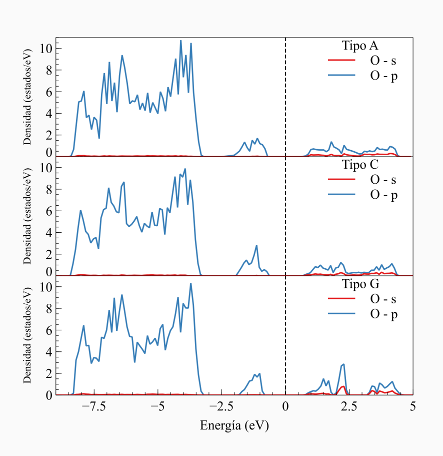


Figure 32: Densidad de estados parcial del oxígeno del $YCrO_3$.

Comparación entre $BiFeO_3$ y $YCrO_3$

Table 1: Comparación entre los gap de energía del $BiFeO_3$ y del $YCrO_3$.

	$BiFeO_3$		$YCrO_3$	
Tipo A	1.4		1.3	
Tipo G	1.8	1.9 S. Ju et al. Chem. Phys. 130, 2009	1.6	1.8 Serrao et al. Physical Review B, 72, 2005
Tipo C			1.32	

Conclusiones

Conclusiones

- Se han realizado con éxito cálculos de estructura electrónica para el $BiFeO_3$ y el $YCrO_3$.
- Para el $BiFeO_3$ se observaron gaps de energía de 1.4 eV y 1.8 eV para los arreglos antiferromagnéticos tipo A y G respectivamente.
- Los orbitales **d** del hierro poseen la mayor densidad cerca del nivel de fermi en la banda de conducción.
- Para el $YCrO_3$ se observaron gaps de energía de 1.3 eV, 1.32 eV y 1.6 eV para los arreglos antiferromagnéticos tipo A, C y G respectivamente.
- Los orbitales **d** del cromo poseen la mayor densidad cerca del nivel de fermi en la banda de conducción y en la banda de valencia.

Esta tesis a dado lugar a los siguientes trabajos:

- Un poster en XVII Encuentro de Física.
- Un poster en XXVII Simposio Peruano de Física.
- Un artículo en la revista REVCIUNI.